

Int. CP.  
C 04 B 35/56  
C 22 C 29/00

대한민국 특허청  
특허공보

제 688 호

특공고일자 서기 1982. 5. 20

특공고번호 82- 877

특출원일자 서기 1977. 12. 21

특출원번호 77-2996

심사관 신 현 군

발명자 하라 아끼오

일본국 효오고겐 이다미시 교야 아사 미야 히가시 1 스미드모엔찌 고오고오 가부시거  
가이샤 이다미세이사쿠쇼 나이

야쓰 슈우지

일본국 효오고겐 이다미시 교야 아사 미야 히가시 1 스미드모엔찌 고오고오 가부시거  
가이샤 이다미 세이사쿠쇼 나이

출원인 스미드모 엔찌 고오고오 가부시거가이샤 대표취직 다부찌 노부루  
일본국 오오사카시 히가시구 거다라마 5조메 15

출원인 변리사 하 상 구

(전22면)

공구용 소결체의 조성물

도면의 간단한 설명

- 제1도는 CBN 및 각종 화합물의 열전도도의 온도역에 대한 변화 표시도.  
제2도는 CBN의 압력-온도선도에서의 안정 존재 영역 표시도.  
제3도는 본 발명 소결체의 조직을 표시하는 1500배 확대사진도.  
제4도는 본 발명의 소결체중에 함유된 TiN의 적자정수와 소결온도와의 관계 표시도.  
제5도는 원료로서 사용하는 TiN중의 N과 Ti의 원자량비와 적자정수와의 관계 표시도.  
제6도는 본 발명의 소결체중에 함유되는 CBN의 양과 적자정수로서 사용하였을 때의 일정한 마크로에 달한 때까지의 시간과의 관계 표시도.  
제7도는 CBN분말의 평균입도(粒徑)와 얻어진 소결체의 마모도의 표시도.  
제8도는 WBN의 압력-온도선도상에서의 안정 존재 영역 표시도.  
제9도는 적자정수의 현상 표시도.  
제10도는 본 발명의 소결체를 적자정수로서 사용한 경우의 내구성 표시도.  
제11도는 본 발명의 소결체중에 함유되는 WBN의 양과 적자정수로서 사용하였을 때의 일정한 마크로에 달한 때까지의 시간과의 관계 표시도.

발명의 상세한 설명

본 발명은 공구용 소결체의 조성물에 관한 것이다.

고압상정(相型) 질화물소는, 입방정질(이하 CBN이라 칭한다)과, 우르츠상(wurtzite) 정질(이하 WBN이라 칭한다)의 2종류가 있고, 어느것이나, 다이아몬드에 다음가는 높은 경도를 가지고 있어서, 연삭이나 절삭 가공용 재료로서, 극히 유망한 것으로 되어 있다. 이미, 연삭용으로 상당히 많이 사용되고 있으며, 절삭용으로도 CBN을 CO-계의 금속으로서 결합한 소결체가, 일부 시험적으로 발매되고 있다. 이 CBN을 금속으로서 결합한 소결체는, 절삭공구로서 사용하였을 경우, 결합금속상(HI)이 고온에서 연화되어 내마

모성이 저하되고 피절삭재 금속이 용착되기 쉽기 때문에, 공구가 손상되는 결점이 있다.

고압상형 질화붕소는, 공구재료로서 볼때에, 경도가 높을 뿐만 아니라, 이와 아울러, 열전도율이 극히 높다고 하는 특징을 보유하고 있다. 절삭공구를 예로서 생각하면, 절삭할때의 절삭인 선단의 온도는, 다른 조건이 동일하다면, 공구재료의 열전도도가 높을수록 낮게되며, 공구의 마모에 대하여 유리하게 된다.

또 프라이스 절삭(밀링커터로 절삭)등의 단속적인 절삭을 행할 경우에는 공구에 가열, 금성의 열로 인 한 크리프현상이 발생하며 이것에 의한 열균열이 생기게 된다.

이 경우에 있어서도 공구의 열전도도가 높을 경우에는 공구표면과 내부의 온도차가 적게되어 쉽게 균열 이 발생하지 않게된다.

본 발명의 목적은 이와 같은 고압상형 질화 붕소의 우수한 특징을 살리고 또한 절삭공구등의 공구에서 요구되는 고강도로서 내열성이 우수한 소재를 제공하는데 있다.

본 발명의 또다른 목적 및 특징은 첨부도면에 따른 이하의 설명에 의하여 명백하게 된다.

지금 CBN을 예로들면 공구용 특히 절삭공구용 소재로서 우수한 특성을 부여하기 위해서는 앞에서 들었던 Co공의 금속에 대신으로 열전도도가 높으며, 내열성 경도, 내마모성 강인성등이 우수하며 또한 피 절삭재와 쉽게 반응하지 않는 특성을 보유하는 결합재를 필요로 한다. 이러한 요구에 응하는 것으로서 본 발명에 있어서는 주가율표 제4a(Ti, Zr, Hf), 5a(V, Nb, Ta) 6a(Cr, Mo, W) 족 금속의 산화물, 질화물, 탄 질화물, 붕화물, 규화물 혹은 이들의 상호 고용체 화합물이 선택되었다.

이들의 화합물의 공통된 성질은 경도가 높고 용융점이 높으며, 또한 이들 화합물이 산화물과 비교하여 금속적인 물성을 보유하고 있는 것이다.

특히 이들 화합물의 열전도도는 금속에 가까운 값을 표시한다. 내열성이나 강도면에서 볼때 산화물 중 에서  $Al_2O_3$ 는 우수한 성질을 보유하고 있으며, 상온근처에서의 열전도도도 비교적 높으나 제1도에 표시하 는 바와 같이 고온하에서 열전도도가 현저하게 저하된다. 이것은 절삭공구등이 고온에서의 특성이 문제되 는때에 사용할 경우에는 커다란 결점으로 작용한다.

이것에 대하여 전기한 화합물은 제1도에 그 1예를 표시하는 바와 같이 고온하에서는 오히려 열전도도가 높게 되는 것이 많다.

이와 같이하여 선택된 내열성 화합물과 CBN과의 소재를 제조하는 방법은 먼저 평균입도  $0.1\mu-100\mu$  의 CBN분말과 평균입도  $50\mu$ 이하의 내열성 화합물분말의 1종 혹은 2종이상을 혼합하고, 이것을 분말로서 혹은 상온하에서 소정의 형상으로 압출, 성형하고, 초고압장치를 사용하여서 20kbi상의 고압,  $700^\circ C$ 이 상의 고온하에서 3분이상 유지시켜 소결한다.

사용하는 초고압 장치는 다이아몬드 합성에 사용되는 가이돌럼, 펄트럼 등의 장치이다.

발열제에는 흑연원통을 사용하고, 그속에 탈크, NaCl등의 전연물을 충전하여 CBN의 혼합분말 압출성형 체를 둘러싼다.

흑연발열체의 주위에는 피로퀴아이트 등의 압력매체를 놓는다. 소결하는 압력, 온도조건은 제2도에 표시한 CBN의 안정영역내에서 행하는 것이 좋으나 이 명칭선은 반드시 정확하게는 알려져 있지 않으며 한치의 폭포에 불과하다.

또 CBN과 결합하는 내열성 화합물의 종류에 따라서 조건은 바꿀 수 있다.

본 발명에 의한 소재의 특히 주의 하여야할 또 본 발명을 유용하게하는 특징으로서 전기한 내열성 화 합물이 소재제 조직위에서 연속된 상(相)을 이루는 것을 들 수가 있다.

즉 본 발명의 소재제에서는 강인한 내열성 화합물이 마치 WC-CO초 경합금등의 결합상(相)인 금속 CO-

상과 같이 낮은 정도의 CBN 입자간의 극저온 침입하여 연속된 결합상의 상태를 띠며 이러한 것에 의하여 소결체에 강인성이 부여된 것이다.

이와 같은 조직을 보유하는 소결체를 얻기 위해서는 CBN의 함유량을 체적비로 80% 이하로 할 필요가 있다는 것이 실험결과 명백하게 되었다. 본 발명에 의한 소결체중의 CBN상(相)량의 하한은 체적비로 10% 까지이다.

이 이하로서는 CBN의 특징을 활용한 공구로서의 성능을 발휘할 수 없다. 제3도는 본 발명에 의한 체적비로 60%가 CBN이고 잔부(殘部)가 TiN으로 이루어진 소결체의 조직을 표시한 것이다.

제3도를 경계 보이는 CBN 입자의 간극에는 극저온 보이는 TiN상이 침입하여 완전히 채워진 소결체로 되어 있으며, TiN상은 연속하여 CBN입자의 결합상으로 되어있다.

이와 같은 조직을 띠는 이유는 고온에서 CBN에 비하여 상대적으로 변형하기 쉬운 TiN이 소결중에 CBN입자간에 침입하기 때문이라고 생각된다.

공구로 사용하는 경우를 생각하면, 본 발명소결체의 CBN의 결합상 내열성 화합물로서는 주금속들 4a, 5a속에 속하는 철이 금속, 산화물, 질화물, 탄화물 및 이들 상호의 고용체 화합물, 그중에서도 저온측의 Ti, Zr, Hf의 산화물, 질화물, 탄화물이 특히 바람직 하다.

제4a, 5a속 금속의 산화물, 질화물, 탄화물 및 이들의 상호고용체가 본 발명의 결합상 내열 화합물로서 우수한 다른 이유는 예컨대 질화물을 예로들면 이들 금속의 질화물은  $MN_{1-x}$ 의 모양으로 표시되며, (M은 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta의 금속을 표시하며, x는 원자공공(空孔) 또는 상대적으로 과잉한 원자의 존재를 의미한다) M-N선도상에서 넓은 존재범위를 보유한다.

소결체의 원료로서  $MN_{1-x}$ 의 x가 여러가지의 다른것을 사용하여 소결체를 시험제작한 결과, x의 값이 어떠한 범위내에서는 특히 우수한 소결성을 보유하는 것을 발견하였다.

이 이유에 대하여 다음과 같이 검토하여 본다.

공구재료로서 생각할때, 특히 절삭공구용에서는 소결체의 결정립의 크기는 수 미크론 이하가 바람직하며, 이와 같은 결정립도를 얻는데에는 원료인 CBN입도를 이것보다 가는 미분으로 가져야만 한다. 미크론 또는 미크론 이하의 미분은 상당히 다량의 산소를 함유하고 있다.

일반적으로 이 산소는 분말표면에 대략 수산화물의 모양에 가까운 화합물의 형태로 존재하는 것이 대부분이다.

이 수산화물의 형태에 가까운 화합물은 가열할때 분해하여 개스로 되어서 나온다.

소결되는 물질이 밀봉되어 있지 않을때는 이 개스를 제외(除外)로 나오게 하는 것은 곤란하지 않다. 그러나 본 발명과 같이 초고압에서 소결할 경우에는 발생한 개스가 가열제외로 배출하는 것은 거의 불가능하다.

일반적으로 이러한 경우에는 사전에 탈가스 처리를 하는 것이 분말 야금업에서는 상식적인 것이나 탈가스 처리능도를 충분히 높이지할 수 없는 경우에는 문제가 된다.

본 건은 바로 이것에 해당하는 것이다.

주 CBN의 저장상(貯藏相)에의 변태를 생각하면, 가열온도에 상한이 있다.

미분말의 탈가스 과정으로서의 온도와 아울러 다음의 각 단계가 있다. 먼저 처음에는 완전히 건조된 금속화합물이고 있는 것과 흡습수분이 제거된다. 이어서 화학적으로 흡착되어 있는 것 및 수산화물의 분리가 일어난다. 최후로 산화물이 남는다.

CBN의 경우 1000°C를까지는 안전되어 있으므로 최저에서도 이온도 정도로는 사전 가열할 수 있다.

따라서 사전에 탈가스 가열하면 잔류게스의 성분은 산화물의 형태로 남아 왔다고 생각할 수 있다.

반대로 말한다면, 게스 성분은 가급적 소결체중에 남기고 싶지 않으므로 불과 수소를 예비처리로서 전부 제거하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 이러한 생각아래 전부  $10^{-3}$ mmHg이하의 진공하에서  $700^{\circ}\text{C}$  이상, 10분 이상의 탈가스 처리를 하고 있다.  $\text{MN}_1\pm x$ 를 가하였을 때, 양호한 소결체가 얻어지는 이유는 다음과 같다고 생각된다.

즉 CBN분말표면에는 산화물, 아마  $\text{B}_2\text{O}_3$ 의 형태의 것이 존재한다. 이  $\text{B}_2\text{O}_3$ 와  $\text{MN}_1\pm x$ 의 (X)부분에 상당하는 M이 반응한 경우에는  $\text{B}_2\text{O}_3 + 4\text{M} \rightarrow \text{MB}_2 + 3\text{Mo}$ 로 되며 게스를 발생하지 아니한다. 그리고 Mo는 MN과 동일한 결정구조를 가지며, 상호 고용체를 형성한다.

여기에서  $\text{MN}_1\pm x$ 로서 표시되는 Ti, Zr, Hf 질화물이 특히 우수한 소결성을 나타내는 이유가 있다고 생각된다.

이것은 질화물에 한정되지 않고,  $\text{MC}_1\pm x$ 의 형태로 표시되는 탄화물, 또는  $\text{M}(\text{C}, \text{N})_1\pm x$ 로서 표시되는 탄질화물 또는 M으로서 2종 이상의 금속을 함유하는 상기한 화합물에 대하여서도 적용되는 것이다.

본 발명의 발명자들은  $\text{MN}_1\pm x$ ,  $\text{MC}_1\pm x$ ,  $\text{M}(\text{C}, \text{N})_1\pm x$ 의 형태로 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta의 화합물을 표시하였을 때에  $(1\pm x)$ 의 값이 0.97이하 특히 0.8이하의 이들 화합물을 원료로 하였을 경우에 소결성이 우수한 것을 확인하였다.

또한 발명자들은  $\text{TiN}_1\pm x$ 의  $(1\pm x)$ 의 값의 넓은 범위의 원료분말을 만들어내고 CBN과의 혼합분말을 만들어 내어 코크압 및 고온하에서 소결하고 그 소결체의 특성을 조사하였다.

그 결과 높은 경도이며, 치밀한 소결체가 얻어진 경우는 어느것이나 소결체중의 TiN의 적자정수가 원료 TiN보다 크다는 것을 발견하였다.

제4도는 평균입도가 서로 다른 3종류의 CBN분말과 평균입도  $1\mu$ 의  $\text{TiN}_0.72$ (TiN중의 질소함유량 17.4%)를 사용하여 적적비로 CBN 60%, TiN 40%의 비율의 혼합분말을 55Kb로 가압하여 소결온도를 변화시켜서 얻어진 소결체에 대하여 X선 회절법에 따라서 TiN상의 적자정수를 측정한 결과를 표시한다.

도면중

□은 평균입도  $1\mu$ 의 CBN

△은  $3\mu$

○은  $5\mu$ 의 것을 사용한 소결체는

A는 TiN 0.72의 소결체

B는 TiN 0.72의 원료분말의 적자정수를 표시한다.

사용한 TiN 0.72의 원료분말의 적자정수는  $4.232\text{\AA}$ 이었으나, 본 발명에 의한 CBN과 TiN 0.72혼합분말의 소결체에 있어서는 CBN의 결정상이다.

TiN의 적자정수는 이것보다도 크며, 또한 제5도에 표시되어 있는  $\text{TiN}_1\pm x$ 의 최대 값보다도 큰 값을 표시하고 있다.

이와 같이 본 발명의 소결체에 있어서 TiN의 적자정수가 변화하는 이유는 다음과 같이 생각된다.

$\text{TiN}_1$ 는 화학량은 적인 조성의 화합물  $\text{TiN}_{10}$ 에 있어서도 Ti 및 N의 원자 공공(空孔)이 다량으로 존재하는 것으로 되어 있다.

제4도의 실험결과를 얻는데에 사용한 TiN 0.72 분말은 상대적으로 N의 원자 공공이 Ti의 그것보다 많은 것이나, Ti의 원자 공공도 존재하여야 할 것이다.

제4도에는 CBN을 함유하지 않는 TiN 0.72 분말만을 55Kb로서 같은도로 보전하여 얻어진 소결체의 적자정수도 동시에 표시하였다. 이 경우에도 고압 고온처리에 의하여 TiN의 적자정수는 원료분의 그것보다도 크게 되어 있다.

일반적으로 절연층의 전자 공극 농도가 높으면 절연의 적자 전수는 적게 된다.

이 경우의 변화는 고압 고온처리에 따라서 전자 공극이 결정적자간을 이동하고, 압력, 온도에 따라서 결정되는 일정 농도까지 감소한 것이라고 생각된다.

이와 같은 현상은 TiN과 동일한 결정구조를 가지고 있는 TiO에 대해서도 보고되어 있다.

제4도에 표시한 본 발명의 BN을 함유하는 소결체에 있어서는 적자전수의 변화에 다음과 같은 특징이 있다.

(1) 제4도에 표시한 작점은 높은 정도로서 치밀한 소결체가 얻어진 것에 대한 측정치이나 이 범위에서는 소결체중의 TiN의 적자전수는 원로 TiN분말 및 TiN분말만을 고압, 고온하에서 소결하여서 얻어진 것의 적자전수보다 어느것이나 많은 값을 표시하고 있다.

(2) 소결온도가 높게 될수록 적자전수는 크게되며 어느 일정한 값에 접근하는 경향이 있다.

(3) 사용한 CBN원료분말의 입도가 가는것 일수록 저온이며, 적자전수가 크다.

이와 같은 경향을 취하는 이유로서 본 발명의 소결체의 결정성분인 BN과  $TiN_{1-x}$ 가 소결중에 반응하여 원로  $TiN_{1-x}$  분말중의 상대적으로 과잉된 Ti의 일부는  $TiB_2$  또는  $TiB$ 를 형성하고 동시에 BN중의 N은  $TiN_{1-x}$ 의 N의 전자 공극을 채우는 결과로서 결합 상으로되는 TiN중에 확산하는 것으로 사료된다. 이 경우에 사용한 BN 분말은 미세한 것일수록  $TiN_{1-x}$  분말과의 접촉면적이 크며, 이 반응이 저온으로서 진행될 것이다.

이와 같은 결정 입자인 BN과 그 결합체로되는  $TiN_{1-x}$ 의 접촉면에 있어서는 반응이 생기는 것에 의하여 본 발명의 소결체에 있어서는 TiN결정을 결합상으로하여 이것에 강고하게 결합된 CBN입자로부터 이루어지는 고경도이며, 치밀한 소결체가 얻어지는 것이다.

본 발명의 발명자들은 또한 (1-x)의 값이 다른  $TiN_{1-x}$  원료분말을 사용하여 동일한 실험을 행하였으나, 그 결과(1-x)의 값이 크게 될수록 고경도이며 치밀한 소결체가 얻어지는 것으로는 고온주조로 옮겨가는 것이 판명되었다.

그 이유는 (1-x)의 값이 클수록 BN입자의 반응에 관여하는 상대적으로 과잉된 Ti 및 N의 원자 농도가 감소하게 때문이다. 본 발명과 같은 초고압장치를 사용하여 소결을 행하는 경우, 소결온도가 낮을수록 장치의 사용수명 회수가 길고, 또 소결체의 주위 물질과의 반응도 적으며, 유리하다.

또  $TiN_{1-x}$ 의 대신에  $ZrN_{1-x}$ 나  $Ti(C,N)_{1-x}$ ,  $Zr(C,N)_{1-x}$ 의 결합체 화합물 분말을 사용하여도 동일하다. 발명자들은  $TiC_{1-x}$ ,  $ZrC_{1-x}$  등의 산화물에 대해서도 동일한 실험을 행하여 보았다. 예컨대  $TiC_{1-x}$  분말만을  $TiN_{1-x}$ 의 경우와 동일한 초고압, 고온처리를 가하여도 적자전수의 변화는 관찰할 수가 없었다.

동일 원자당의 조성으로서 산화물에 있어서는 질화물 정도의 전자 공극을 얻어지지 않는 것이라고 생각된다.

물론  $TiC_{1-x}$ 의 (1-x)의 값이 낮은 탄소의 전자공극이 많은 원료분말과 BN분말의 혼합분말을 초고압, 고온 하에서 소결하면 상대적으로 과잉된 Ti의 일부와 BN의 반응에 의하여  $TiB_2$ 가 생성되며, 탄소의 원자공극은 BN중의 질소가 확산하여 충전되어서,  $Ti(C,N)$ 의 산화물이 형성된다.

본 발명에 의한 소결체에서는 CBN의 결합체로서 전기한 내열성 화합물을 사용하는 것이나 또다시 필요에 따라서 내열성 화합물 이외의 Ni, Co, Fe, Cu등의 금속상을 제3상으로서 함유하는 것이어도 좋다. 다만 결합상의 주가 되는 성분은 내열성 화합물상이며, 이온 금속상은 소결체중의 핵적비로서 내열성 화합물상의 분당 이하로 할 필요가 있다. 그 바람직한 범위는 0.1-20 페지 %이다.

특허공고 82-877

그 이상으로 하던 소결체의 내열성, 내마모성이 저하하여 공구로서의 성능이 상실된다.

또 본 발명에 의한 소결체중에는 예컨대 Li등의 알칼리금속, Mg등의 알칼리 토류금속, Pb, Sn, Sb, Cd 등을 불순물로서 미량 함유하는 것이 좋다.

본 발명의 소결체의 원료로서 사용하는 CBN은 6방정형 질화붕소를 원료로하여 초고압하에서 합성된 것이다.

따라서 CBN분말중에는 불순물로서 6방정형 질화붕소가 잔존하고 있을 가능성이 있다.

또 초고압하에서 소결할 경우에 있어서도 결합재가 CBN의 개개의 입자간에 침입할 때까지는 CBN입자는 외압을 경수압적으로 받고 있지 않으며, 이 사이의 가열에 의하여 6방정형 질화붕소로 역변태를 일으킬 가능성도 있다.

이와 같은 경우에 6방정형 질화붕소에 대하여 촉매작용을 가지고 있는 원소가 혼합 분말중에 첨가되어 있으면 이 역변태를 방지하는 효과가 있는 것으로 생각된다.

발명자들은 이러한 가정하에서 특히 Al, Si에 대하여 효과가 있는 범위를 확인하는 실험을 행하였다.

Al, Si를 첨가하는 방법으로서의 제4a쪽의 질화물을 예로 들면 이  $MN_{1-x}$ 라는 화합물로서 ( $1 \pm x$ )가 0.97 이하의 것에 Al 또는 Si 또는 이들 양자를 소정량 가하여 혼합한 후 600°C 이상으로 진공중 또는 불활성 분위기에서 가열하여  $MN_{1 \pm x}$ 의 상대적으로 파인한 M과 Al 또는 Si를 반응시켜서 M-Al, M-Si 선도상에 존재하는 금속간 화합물(예컨대 M이 Ti의 경우  $TiAl_3$ ,  $TiAl$  등)을 생성시키고, 이 분말을 CBN과 혼합하는 결합재 원료로 하였다.

이 방법으로서의 첨가한 Al, Si가 결합재중에 균일하게 분산한 상태로되며, 소량의 첨가로서 그 효과가 발휘된다.

별도의 방법으로서의 사건에 M-Al, M-Si간의 금속간 화합물 분말을 만들어서 원료혼합시에 첨가해도 좋다.

이것은 결합재 화합물을 전화물, 반질화물도 하는 경우에도 동일한 것이다.

이와 같이 하여서 작성한 Al, Si를 첨가한 소결체와 이것들을 함유하지 않은 소결체를 비교하여 보았다. 소결체를 연마하여 조직관찰을 행하면 Al, Si를 함유하는 소결체의 쪽이 연마면에 있어서 CBN입자가 소결체에서 박리되는 일이 적으며, CBN입자와 결합상과의 결합강도가 강한 것으로 생각된다. 또 절삭공구로서의 성능을 비교하면 역시 Al, Si를 함유하는 편이 내마모성, 강인성이 모두 우수하였다.

또한 이와 같은 효과가 나타나는 것은 소결체중에 0.1-20 체적 %의 Al 또는 Si를 함유하는 경우이었다. 전술한 바와 같이 CBN의 담은 체적비로 10-80%의 범위이다. 그러나 본 발명의 소결체를 절삭공구로서 사용하는 경우, 적용하는 피절삭재에 대응하여 함유량을 변화시키는 것이 좋다.

예컨대 경도 HRC<sub>45</sub> 이상의 고경도의 강, 주철등을 절삭가공하는 경우에는 30-70% 용량의 CBN을 함유시키는 것이 좋다.

제6도는 결합재로서 TiN을 사용할 경우의 CBN의 함유량과 경도 HRC 60의 가열단조강을 절삭한 경우의 내마모성의 관계를 표시하는 것이다.

본 소결체중의 CBN입도는 평균입도  $3\mu$ 이며, 결합재중에는 전술한 이유로서 Al을 가하고, Al-Ti계의 금속간 화합물을 형성시키고 있다.

또한 도면중에는 시판되고 있는 금속 Co를 결합재로한 CBN소결체의 시험 결과도 표로 표시하고 있다.

CBN은 TiN보다도 고경도이며 트 내마모성이 풍부하다고 생각된다. 따라서 담금질강 등을 절삭하는 공구로서는 CBN의 함유량이 많을수록 내마모성은 향상한다고 생각되는 바 실제로는 제6도에 표시한 바와 같

이 TIN을 결합제로 할 경우에는 CBN함유량이 체적비로 60%의 것이 가장 내마모성이 우수하며, 그 이상에서는 반대로 내마모성이 저하되고 있다. 실제의 절삭시여 있어서의 공구절삭인 선단의 마모에는 대별하여 기계적 마모와 여전대 공구와 피질삭제의 윤삭, 확산층의 화학적 마모가 있다.

이 기계적 마모에는 건삭한 바와 같이 CBN이 우수하나 주자에 대하여서는 본 발명의 소결제에 사용하는 Ti, Zr, Hf 등의 질화물, 탄화물, 탄질화물류이 CBN보다 우수하다.

이것에 따라서 본 발명의 소결제를 절삭공구로서 사용할 경우에는 이러한 2종류의 마모의 종합된 것에 대하여 내마모성의 가장 적당한 조성범위가 존재하는 것으로 생각된다.

또한 시판되고 있는 Co를 주제로한 금속을 결합제로하는 CBN소결체는 약 85체적%의 CBN을 함유하고 있으나 제6도에 표시한 바와 같이 본 발명의 소결체는 이것보다도 내마모성이 대폭적으로 개선되고 있다.

또한 CBN함유량이 20% 미만에서는 시판되는 CBN소결체와 같은 정도의 내마모성을 표시하고 있다.

제7도는 CBN함유량을 체적비로 60%로 일정하다고 하고 TIN을 결합제로한 소결체로서 CBN의 입도만을 바꾼 경우의 내마모성을 평가한 것이다.

기가공물은 제1도의 경우와 동일한 것을 사용하고 있다.

소결체중의 CBN의 평균입도가 미세할 수록 마크량은 적어지고 있다. CBN의 입도는 내마모성 뿐만 아니라 기가공물의 가공표면 조도에도 영향을 준다.

실험의 결과, CBN의 입도가 거칠은 경우에는 기가공물의 가공면 조도가 거칠게 되는 것으로 판명되었다.

현재 연삭 가공을 하고 있는 것과 같은 금속강물의 가공을 본 발명의 소결제를 사용하여 절삭가공하는 경우, 당연히 이 가공면 조도가 굳어지 된다.

발명자들의 실험에 의하면 이 내마모성과 기가공물의 가공면 조도의 양자의 요구되는 성능으로 보아서 CBN의 평균입도가 10 $\mu$ 이하이면 실용상 문제가 없다는 것이 판명되었다.

한편, 비교적 유연한 예전대 정도 HRC<sub>45</sub>이하의 강, 주철등의 절삭에서는 CBN함유량이 40%미만이라도 충분히 성능을 발휘할 수 있는 것이며, 소결체의 원로 코스트와 조고압하여 있어서의 소결시의 압력조건을 낮출 수 있다.

또 피면삭성이 저전되는 등의 잇점을 고려하면 오히려 이 경우에는 유리하다.

본 발명의 소결제를 절삭공구로서 사용할 경우 CBN과 내열성 화합물로 이루어진 고정도 소결체를 직접 강의 공구지지체에 납입하기도 하고, 초경합금제 스트루피이팅의 선단에 납입하여 사용할 수가 있다. CBN 그 자체는 보통의 은납이나 용납으로는 유성(溜注)이 나쁘다. 따라서 CBN의 함유량이 높은 것일수록 납입이 곤란하게 된다.

본 발명의 소결체는 CBN의 함유량이 체적비로 10%이상, 80%미만이며, 결합상은 주기를표 지는 Sn, Pb 주 금속의 탄화물, 질화물, 탄질화물, 붕화물, 규화물을 주성분으로 한 것으로서 이것이 조직중에 연속된 결합상을 형성하고 있다.

이 결합상은 은납이나 용납에 대하여서도 유성이 좋으며, 따라서 본 발명의 소결체는 보통 방법으로서 납입이 가능하다.

그러나 본 발명의 소결제를 절삭공구로서 사용할 경우, 내마모성이 풍부한 CBN함유 경질층이 공구 절삭인선단을 형성하게 되면 좋다.

따라서 이 경질층을 초경합금을 기재로하여 그 위에 접합한 복합소결체로 하는 것이 경제성 및 공구의 강도등의 면에서 볼 때 유리하다.

복합 소결체에 있어서의 경질층의 두께는 절삭공구로서의 사용 조건과 그것에 대응한 공구형상에 의하여 변화시킬 필요가 있으나, 일반적으로는 0.5mm이상의 두께면 본 발명의 소결체의 경우는 충분하다.

기재로 되는 초경합금은 강성이 높으며, 또한 열전도성이 양호하며, 강인성도 우수한 WCN계 초경합금이 호적하다.

이와 같은 복합 소결체를 얻는 방법은 사전에 초경합금으로서 소결의 형상의 기재합금을 제작해 놓고, 이것에 접하여 공구 절삭인 선단이 되는 경질층을 형성한다.

CBN과 내열성 화합물을 주재료 한 혼합분말을 분상으로 또는 압출성형해 놓고 이 전체를 초고압 장치 내에서 고온압조 해서 경질층을 소결시킴과 동시에 이것과 기재초경합금을 접합한다.

이때에 초경합금기재는 CO등의 금속을 결합상으로하여 함유하고 있으며, 고온압조 할때에 이 결합금속의 액상출현 온도를 초과하면 결합 금속이 용융된다.

경질층 형성 분말의 CBN의 함유량의 본 발명의 소결체의 경우보다 많은, 예컨대 CBN으로 이루어진 경우는 CBN입자가 극히 강성이 높으며, 쉽게 변형되지 않기 때문에 초고압하에 있어서도 입자간에 극간을 보유하고 있으며, 이 극간에 전술한 기재초경합금의 액상이 침입한다.

그런데 본 발명의 소결체에서 CBN의 결합재로서 주기율표 제4a, 5a, 6a족 금속의 탄화물, 질화물, 탄질화물, 붕화물, 규화물을 주재료 한 것을 사용하고 있으며, 이것이 소결체중에서 연속한 결합상을 형성하는 것인바, 이들 화합물은 CBN과 비교하여 강성이 낮으며, 초고압하에서는 가압시에 변형하여 기재초경합금에 액상이 생기기 이전에 거의 극간을 보유하고 있는 압축 분말체로 되어 있다.

이 때문에 본 발명의 소결체에서는 초고압하에서의 고온압조중에 기재초경합금에 생긴 액상이 경질층중에 침입하여 경질층의 조성이 변동하거나 내마모성이 저하하는 일이 없다.

또 본 발명 소결체의 결합상으로서 특히 바람직한 주기율표 제4a, 5a, 6a족 금속의 탄화물, 질화물, 시안화물은 이들이 초경합금이나 세라메트(Cermet)의 주요한 경질 내마모성 성분으로서 사용된다는 것으로부터도 알 수 있는 바와 같이 초경합금중의 결합금속인 CO등의 철속금속에 대하여 친화성이 풍부하며, 본 발명의 소결체에서 이들 화합물이 소결체중에서 연속된 결합상으로 되어 있는 것에서 기재초경합금과의 접합제면에 있어서 강한 접착강도를 얻을 수가 있다. 그런데 이상의 기재는 주로 CBN에 관한 것이었으나, 고압상형 질화붕소는 이것에 국한되는 것이 아니고, 전술한 바와 같이 WBN도 함유되며, 또한 본 발명의 적용은 WBN에도 미친다.

WBN은 6방정형 BN을 원료로하여 증격파를 사용하는 동적(動的) 초고압 발생방법을 사용하여 합성할 수가 있다.

이 방법에서는 정적인 초고압장치를 사용하여 합성되는 CBN과 비교하여 선값으로 제조할 수 있다고 하는 잇점이 있다.

이 증격파법을 사용한 합성법에서는 합성할 때의 압력, 혹은 온도의 지속시간이 짧기 때문에 결정성장 의 시간이 제한되며, 이 방법에 의하여 합성된 우무초형 BN결정의 입도는 일반적으로  $10\mu$ 이하의 미세한 분말이며, 또 입자의 형상도 복잡하고 표면에 요철이 많기 때문에 표면적이 크다.

따라서 사전에 나열한 가스들을 포함내어도 간류 가스 성분이 많아서 소결체의 성능을 저하시키는 원인이 된다.

이 까닭에  $MC_{1\pm x}$ ,  $MN_{1\pm x}$ ,  $M(C, N)_{1\pm x}$ 의 형태로서 표시되는 전기한 결합제 중에서 ( $1\pm x$ )가 0.97이하, 바람직하기로는 0.8 이하의 것을 사용하는 것이 좋다.

WBN분말은 전술한 이유에 의하여 일반적으로 CBN분말보다 산화물의 함유량이 많으며, 이 때문에 약

분의 결합계를 사용한 경우, 소결체 중의 결합상은 WBN이 보유하는 산화물의 분해에 의하여 생긴 산소 분 흡수하고 결합제중의 C 또는 N의 공극(孔隙)중에 이것을 고용하여 M-C-O, M-N-O, M-C-N-O의 고용체로 된다.

예컨대  $TiN_{1-x}$ 를 결합제로한 경우는 소결체중에서  $Ti(N,O)$ 상으로 된다.

또한 소결체의 원료로서 사용하는 WBN은 6방정형 질화붕소를 원료로하여, 중저속법으로서 합성된 것이므로 WBN분말중에는 불순물로서 6방정형 질화붕소가 잔존하고 있을 가능성이 있다.

또 초고압에서 소결할 경우에 있어서도 결합제인 화합물이 WBN의 개개의 입자간에 침입할 때까지는 WBN입자는 외압을 경수압적으로 받고 있지 않으며 이 용안의 가열에 따라서 6방정형 질화붕소로 역변태를 일으킬 가능성이 있다.

이와 같은 경우에 전기한 속제작용을 가지고 있는 Al, Si 등의 금속이 첨가되어 있으면 이 역변태를 방지하고 또한 잔존하는 6방정형 질화붕소를 WBN으로 변환시키는 데에 유효하다.

제8도의 B-B'선은 WBN의 준안정 영역을 표시한 것으로서 B-B'선과 A-A' 선으로서 표시된 영역내의 압력근도 조건하에서는 WBN에서 CBN으로 변환하는 것으로 알려져 있다.

본 발명의 소결체의 제조에 있어서는 이 영역내에서 소결하여 WBN의 일부 또는 전부를 입방정형 질화붕소로 전환시켜도 좋다. 이때에도 전기한 속제금속을 첨가하는 것은 유효하다.

그리고 또 원료로서 WBN과 CBN의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다.

이상과 같은 본 발명의 공구용 소결체는 고경도로서 강인성을 보유했다, 내열성, 내마모성이 우수하고 절삭공구 이외에 인선(引線) 다이어나마의 다이아, 드릴 비트 등의 공구용으로도 적당한 것이다. 이는 본 발명의 실시예를 본다.

#### 실시예 1

평균입도  $7\mu$ 의 CBN분말과 평균입도  $1\mu$ 의  $TiN$  0.92분말을 체적비로 각각 60%와 40%의 비율로 혼합하여 유발(誘發)로서 충분히 혼합하였다.

이 혼합분말에 펄버 2%를 가하고, 외경 10mm, 높이 1.5mm로 압출 성형하였다.

이것을 스테인레스계의 용기중에 삽입하였다.

이 용기를 진공노출에서  $10^{-4}$ mmHg의 진공도에서  $1100^{\circ}C$ 로 20분간 가열하여 게스를 뽑았다.

이것을 가압용 초고압장치에 장입하였다.

압력계측용으로는 피보워타이트를, 히이터로서는 흑연 원통을 사용하였다.

또한 흑연 히이터와 시로의 사이에는 NaCl을 충전하였다.

먼저 압력을 55kb로 올리고, 다음에 온도를  $1400^{\circ}C$ 로 올려서 30분간 보인한 후에 온도를 내리고, 압력은 서서히 내렸다.

얻어진 소결체는 외경 약 10mm, 두께는 약 1mm였다.

이것을 다이아몬드 숫돌로서 평평하게 연삭하고, 다시 다이아몬드의 피이스트를 사용하여 선다하였다.

연마면을 광학현미경을 사용하여서 관찰하였던 바, 제3도에 표시한 조직을 띄고 있었다.

각 흑색으로 보이는 입자가 CBN의 결정이며, 이 CBN입자의 간극은  $TiN$ 으로서 메워져 있다.

X선 회절장치를 사용하여 이 소결체를 조사하였던 바, CBN,  $TiN$  이외에 소량의  $TiB_2$ 가 검출되었다.

소결체의 경도를 마이크로 비커스 경도계를 사용하여서 측정하였다. 경도의 평균값은 3200이었다.

소결체를 다이아몬드 절단판을 사용하여 절단하여 그 절단된 림을 강재의 저저체에 남겼다.

비교하기 위하여 평균입도  $3\mu$ 의 CBN을 금속 CO로서 결합한 시판되고 있는 CBN소결체 및 JIS분류 KOI

특허공고 82-877

의 초경합금으로서 동일형상의 절삭공구를 제작하였다.

피절삭재로는 얼처리 한 SNCM 9종의 강을 사용하였다. 피절삭재의 경도는 HRC54이다.

절삭 조건은 절삭속도 120m/min, 절삭깊이 0.2mm, 피이드 0.12mm/rev로 하였다.

이 조건으로서 절삭 시험하였던 바, 본 발명에 의한 합금은 공구 절삭 선단인의 전단 경사면에서의 마모폭이 0.2mm에 달할때까지 35분간 절삭할 수 있었으나, 금속 Co로서 결합한 CBN 소결재 공구로서는 5분만에 동일한 폭으로 마모되었다.

즉 본 발명의 공구 수명은 7배이다.

또 초경합금 공구는 1분 30초로서 마모폭이 0.38mm에 달하였다.

#### 실시예 2

평균입도 4 $\mu$ 의 CBN분말과 평균입도 1 $\mu$ 의  $Ti(C_{0.6}N_{0.4})_{0.99}$  분말을 각각 체적비로 70%와 30%의 비율로 혼합하였다.

이하, 실시예(1)과 동일한 방법으로 소결체를 작성하였다.

얻어진 소결체를 다이아몬드 스톤로서 연삭하여 밀링 절삭 초경합금 절삭립의 선단에 남겼다.

경면 밀링 머신을 사용하여 폭 80mm, 길이 300mm의 FC<sub>25</sub>상당의 주물을 길이 방향으로 절삭하였다. 절삭속도는 500m/min, 절삭깊이 1mm, 테이블피드 2800mm/min의 조건으로서 수용성 절삭유를 사용하였다.

본 발명의 소결체는 500패스(Pass)의 절삭이 가능하였다. 이것에 대하여 비교하기 위하여 첨가한 시판되고 있는  $Al_2O_3$ 에 30중량%의 TiC를 함유하는 고온압조 소결된 세라믹 공구에 있어서는 20패스의 절삭으로서 열균열에 의하여 절삭인의 선단이 파손되었다. 또  $Al_2O_3$ 에 0.5%의 MgO를 함유하는 시판되는 세라믹 공구는 2패스로서 열균열에 의하여 절삭인의 선단이 파손되었다.

#### 실시예 3

제1표의 조성으로 CBN분말과 내열성 파합물 분말을 혼합하였다. 사용한 CBN 분말은 평균입도 4 $\mu$ 의 것이다.

실시예 (1)과 동일하게 혼합분말의 압출성형체를 제작하고 Mo제의 용기에 넣어 실시예 (1)과 동일하게 전(前) 처리한 후 초고압 장치를 사용하여서 제1표의 조건으로서 소결하였다.

가열보전 시간은 모두 20분으로 하였다.

샘플 1-7의 어느 경우에도 치밀한 소결체가 얻어졌다.

제 1 표

샘플	CBN (체적%)	결 합 재	결합재 (체적%)	압력 (Kb)	온 도 (°C)	샘플	CBN (체적%)	결 합 재	결합재 (체적%)	압력 (Kb)	온 도 (°C)
1	60	TiC 0.97	40	55	1500	5	70	WC	30	60	1400
2	80	TiN 0.73	20	55	1300	6	60	VN 0.75	40	60	1600
3	40	TiN 0.73	60	40	1100	7	60	ZrB <sub>2</sub>	40	65	1600
4	60	ZrN 0.8	40	60	1350						

#### 실시예 4

평균입도 7 $\mu$ 의 CBN 분말을 사용하여 이것을 체적비로 60%, 나머지는 제2표의 것과 같이 한 혼합분말을 제작하였다.

제 2 표

순번	결합제 조성 (%)	압력 (Kb)	온도 (°C)
8	TiN 0.73% 35% Al <sub>3</sub> Ti 5%	40	1100
9	TiN 0.73% 23% Ni 2%	40	1200
10	TiC 0.97% 20% Ni 20%	40	1200
11	TiN 0.73% 35% Fe 5%	40	1200
12	TiN 0.73% 35% Cu 2%	40	1200
13	TiN 0.73% 35% Si 5%	40	1200

실시예 (1)과 동일하게 하여 Mo제 용기에 녹은 혼합분말 압출성형체를 제2표의 조건으로서 소결하였다. 소결체를 다이아몬드 페이스로 연마하고, 크기를 관찰했으며, 또 X선 회절에 의하여 결합상의 상태를 조사하였던 바, 샘플(8)의 소결체는 결합상이 TiN을 주체로 하고, 소량의 Ti<sub>3</sub>AlN, TiAl, TiAl<sub>3</sub>로 이루어져 있는 것으로 나타났으며, 샘플(9)의 소결체는 TiN 이외에 Ti<sub>3</sub>Ni 혹은 TiNi 화합물이 소량 결합상 중에 분산되어 있었다. 또 샘플(10)에서는, 결합상은 TiC와 금속 Ni 상으로 되어 있었다. 샘플(11)에서는 TiN 이외에 TiFe, TiFe<sub>2</sub>, 샘플(12)에서는 TiN, 이외에 TiCu, Ti<sub>2</sub>Cu가 검출되었다.

또 샘플(13)의 결합상은 TiN과 TiSi<sub>2</sub>, TiSi로 이루어져 있었다.

#### 실시예 5

평균입도 1 $\mu$ 의 TiN 0.73 분말과 평균입도 30 $\mu$ 의 Al 분말을 중량비로 각각 90%와 10%의 비율로 혼합하고, 블렌더(Blender)를 사용하여 혼합하였다.

이 혼합 분말을 1t/cm<sup>2</sup>의 압력으로 피렛트 압출 성형하고, 전공능중에서 1000°C로 가열하여 30분간 보전하였다. 이것을 분쇄하여 분말 크기로 하고 X선 회절에 의하여 조사하였던 바, TiN 이외에 TiAl<sub>3</sub>, TiAl 및 Ti<sub>3</sub>AlN이라고 생각되는 회절 피크가 얻어졌다. 금속 Al은 검출되지 않았다.

이 Al 화합물을 함유하는 TiN 분말 40%(피크비)와 평균입도 7 $\mu$ 의 CBN 분말 60%를 혼합하고 Mo제의 용기에 충전하고, 실시예(1)과 동일하게 하여 외경 7mm, 높이 3.5mm의 소결체를 얻었다. 이 소결체를 다이아몬드 인선(引線) 다이(Die)를 제작하는 경우와 동일한 가공방법을 사용하여 구경의 저름 1.0mm의 다이로 완성하였다.

비교하기 위하여 초경합금 및 시판되고 있는 금속 Co로써 다이아몬드 분말을 결합한 다이아몬드 소결체를 사용하여 동일형상의 다이로 제작하였다. 이 다이로 사용하여 W선의 인선 피스트를 절하였다. 다이에 공급되는 W선제를 약 300°C로 예열하는 조건으로 테스트 한 결과, 본 발명에 의한 다이에서는 3ton의 인선이 가능하였으나, 초경 합금계 다이로서는 500kg, 소결 다이아몬드 다이는 1ton을 각각 인선한 후 다이가 마모되어 못쓰게 되었다.

#### 실시예 6

평균입도 1 $\mu$ 의 Ti(C<sub>0.4</sub>, N<sub>0.4</sub>) 0.3 분말이 중량비 평균입도 30 $\mu$ 의 Al 분말 2%를 가하고, 이와 실시예(5)와 동일하게 하여 Al 화합물을 함유하는 Ti(C, N) 분말을 제작하였다.

이 분말과 평균입도 4 $\mu$ 의 CBN 분말을 체적%로서 각각 65%와 35%로 혼합하고, 실시예 (1)과 동일하게 하여 외경 10mm, 두께 1mm의 소결체를 제작하였다.

다만 소결할 때의 압력은 50Kb로써 온도는 1150°C로 하였다. 실시예(1)과 동일하게 하여 절삭공구용

제작하여 제9도에 표시하는 형상의 JIS-SCr 3중의 열처리 강을 절삭하였다.

제9도에 있어서(A)는 32mm, (B)는 12mm, (C)는 196mm 화살표는 바이트(D)의 절삭방향을 표시한다. 비교하기 위하여 금속 Co로서 CBN을 결합한 시판되는 CBN 소결체로 제작한 공구도 시험하였다.

절삭 조건은 절삭속도 60m/min, 절삭깊이 0.15mm, 피이드 0.12mm/rev 이다.

절삭 시험결과 본 발명 소결체에 있어서는 제5도의 피삭재를 20개 절삭하고도 절삭 가능하였으나, 비교하기 위하여 사용한 시판되는 소결체 공구에서는 1개 절삭했을 때 절삭된 선단에 결합이 생겼다.

#### 실시예 7

평균립도 4 $\mu$ 의 CBN분말과 평균입도 1 $\mu$ 의 TiN 0.92 분말 및 TiSi<sub>2</sub> 분말, 카아보닐 Ni분말을 각각 체적로서 70, 15, 5, 10%의 비율로 혼합하였다.

이하 실시예(1)과 동일하게하여 소결체를 제작하였다.

X선 회절에 의하여 소결체를 조사하였던 바, CBN, TiN 이외에 TiSi<sub>2</sub>, TiSi<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>Ni가 검출되었다. 얻어진 소결체에서 절삭용 칩을 가공하고, 경도 HRC 54의 열처리한 JIS-SNCM 9중을 절삭하였다.

비교하기 위하여 실시예(1)에서 사용한 시판되는 CBN 소결체의 절삭 공구도 동시에 시험하였다.

절삭 속도를 변환한 이외는 실시예(1)과 동일한 조건으로서 시험하였다. 공구선단 경사면 마모폭이 0.2mm에 달하는 시간을 절삭속도에 대하여 표시한 것이 제10도이다.

본 발명 소결체는 특히 고속 영역에서 우수한 내마모성을 보유하고 있다.

#### 실시예 8

제3도의 구성에 CBN 분말과 내열성 화합물 분말을 혼합하였다.

사용한 CBN 분말은 평균입도 4 $\mu$ 의 것이다.

제 3 표

샘플	CBN (체적%)	결 합 제	결 합 제 (체적%)	압력 (Kb)	온 도 (°C)	샘플	CBN (체적%)	결 합 제	결 합 제 (체적%)	압력 (Kb)	온 도 (°C)
14	35	TiC 0.97	65	50	1500	18	35	WC	65	50	1400
15	30	TiN 0.73	70	40	1300	19	35	TaC 0.92	65	50	1600
16	15	TiN 0.73	85	30	1100	20	35	ZrB <sub>2</sub>	65	55	1600
17	35	ZrN 0.89	65	50	1350						

실시예 (1)과 동일하게 혼합분말의 압출성형체를 제작하여, Mo제의 용기에 넣고, 실시예 (1)과 동일하게 건(乾) 처리를 한 후, 초고압장치를 사용하여 제3표의 조건으로 소결하였다.

가열 보전 시간은 모두 20분으로 했다. 어느 경우에도 치밀한 소결체가 얻어졌다.

본 발명에 의한 소결체(14)(15)(16)과 비교하기 위하여 TiN<sub>0.85</sub> 분말을 200kg/cm<sup>2</sup>의 압력, 1700°C로서 15분간 고온압축한 소결체에서 절삭용 칩을 제작하였다.

또한 JIS 분류 P10 상당의 초경합금 공구도 시험하였다.

JIS-SiC 소결체 환봉을 피절삭체로 하고, 절삭속도 150m/min 절삭깊이 0.5mm, 피이드 0.1mm/rev로서 각각 20분간 절삭한 후 가공면의 크드를 측정하였다.

또한 공구의 절삭된 선단의 반경은 어느 것이나 0.8mm 이다.

본 발명의 소결체(14)(15)(16)로서 가공한 단은 표면조도가 2-3 $\mu$ 의 범위였다.

TiN탄으로 이루어진 소결체 및 P10 상당 초경합금에서는 각각 4-6 $\mu$ , 6-12 $\mu$ 이었다.

실시예 9

조경 보울을 사용한 보울링 혼합에 의하여 평균입도  $1\mu$ 로 한  $TiN_{0.75}$  분말과 평균입도  $3\mu$ 의 Al 분말을 중량비로서 각각 90%와 10%의 비율로 배합하고 불활기를 사용하여 혼합하였다.

이 혼합분말을  $11/cm^2$ 의 압력으로 펠렛으로 압출 성형하여 진공노브에서  $1000^\circ C$ 로 가열하고 30분간 보전하였다. 이것을 분쇄하여 분말 상태로 하고, X선 회절에 의하여 조사하였던 바,  $TiN$  이외에  $TiAl_3$ ,  $TiAl$  및  $Ti_3AlN$ 이라고 사르되는 회절 피크가 얻어지고, 금속 Al은 검출되지 않았다.

이 Al 화합물을 함유하는  $TiN$  분말과 평균입도  $3\mu$ 의 CBN 분말을 다음 표의 비율로 혼합하였다.

제 4 표

(체적 %)

샘 플	CBN	$TiN-Al$ 화합물 분말	샘 플	CBN	$TiN-Al$ 화합물 분말
21	0	100	26	60	40
22	20	80	27	65	35
23	30	70	28	70	30
24	40	60	29	80	20
25	50	50			

이 혼합분말에 펠렛 2%를 가하고, 외경 10mm, 높이 1.5mm로 압출 성형하였다.

이것을 스펙트럼계의 용기중에 삽입하였다. 이 용기를 진공노브에서  $10^{-4}mmHg$ 의 진공하에서  $1000^\circ C$ 로 20분간 가열하여 게스를 뽑아냈다. 이것을 가이즐러 초고압 장치에 압입하였다. 압력계로서는 그로브이 라이프를, 히터로서는 흑연의 원통을 사용하였다.

또한 흑연 히터와 시트와의 사이에는  $NaCl$ 을 충전하였다. 전체 압력을 55Kb로 올리고, 온도를  $1100^\circ C$ 로 올린 다음, 20분간 보전한 후에 온도를 내려 압력을 서서히 내렸다.

얻어진 소결체는 외경 약 10mm, 두께는 약 1mm 이었다. 이것을 다이아몬드 스톤들로서 경면으로 연삭하고, 또 다시 다이아몬드 절단판을 사용하여 절단하여, 절삭속도를 제작하고 이것을 강의 저지렛에 압입하였다. 비교하기 위하여 평균입도  $3\mu$ 의 CBN을 금속 Co로써 결합한 시판되고 있는 CBN 소결체 및 JIS 분류 KOI의 초경합금으로서 동일 경상의 절삭공구를 제작하였다.

이 절삭체는 열처리 후의 JIS-SN1 9종의 강을 사용하였다. 이 절삭체의 경도는 HRC 50이다.

절삭 조건은 절삭속도 150m/in, 절삭깊이 0.2mm, 피치 0.12mm/rev로 하였다.

이 조건으로서 절삭 시험한 결과를 각각 그 공구의 전단 경사면 마모폭이 0.1mm에 달할 때까지의 시간으로서 제6도에 표시하였다.

본 발명의 소결체는 시판되고 있는 CBN을 금속 Co로써 결합한 소결체에 비교하여 2배 이상, 그것의 성능을 표시한 샘플(26)은 약 3배 이상의 내마모성을 보유하고 있다.

실시예 10

실시예(9)에서 서술한 샘플(26)에 상당하는 CBN과 Al 화합물을 함유하는  $TiN$  분말을 혼합하고, 이 혼합분말을 외경 10mm, 두께 1.5mm의 펠렛으로 압출성형하였다.

별도로 WC6% Co의 초경합금제의 외경 10mm, 두께 3mm의 원판을 제작하였다. 이 초경합금제 원판과 전기한 펠렛을 중합하여서 스펙트럼계의 용기 중에 삽입하였다.

이하 실시예(9)와 동일하게하여 이 전체를 진공 탈 게스처리한 후에 초고압 장치를 사용하여 압력 55

특허공고 82-877

Kb, 온도 1100°C로서 20분간 고온 압조하였다.

얻어진 소결체는 CBN을 함유하는 경질소결체의 외경 약 10mm, 두께 약 1mm의 층이, WC6%Co 조정 합금 원판에 강고하게 접합된 것이다.

이 복합 소결체를 다이아몬드 스톱로서 연삭하여 원판상의 절삭용 립으로 하였다.

이것을 강으로 제작된 저저체에 장입하여 성능 시험을 하였다. 피절삭재는 경도 HRC 56으로서 외경 735mm, 폭 650mm의 휠드 주철지 모울재를 사용하였다.

비교를 위하여 시판의 CBN을 Co를 주체로한 금속으로서 결합한 소결체, TiC를 함유하는  $Al_2O_3$  세라믹, JIS 분류 KOI 상당 조정합금체의 절삭용 립을 동시에 테스트하였다.

절삭 조건은 각각 그 공구에 적합한 조건으로 하고, 다음 표의 조건으로서 행하였다.

제 5 표

공 구 재 질	속도(m/분)	절삭깊이 (mm)	피 이 드 (mm/회전)	결 과
본 발명 CBN 소결체	60	1.5	1.0	10회 절삭
시판 CBN 소결체	60	1.5	1.0	1회에서 결손됨.
$Al_2O_3$ -TiC 세라믹	30	1.5	1.0	초기에서 결손됨.
KOI 조정합금	0	2	1.0	1/5회 절삭

결과는 제5표와 같으며, 본 발명 소결체는 결손하는 일이 없으며 조정합금의 실토 50배의 성능이었다.

#### 실시예 11

임도 2미크론 이하의 중적과립으로서 작성한 WBN에 제적으로서 40%의 질소함유량 18.1%(TiN 0.8)로서 임도 1미크론의 TiN 분말을 가하여 아세톤을 용제로 하여서 48시간 습식 보유했 혼합하였다.

또한 원료의 우루즈광형 BN 분말의 산소 함유량은 분석의 결과 0.7중량%이었다.

이 혼합분말을 외경 10mm, 두께 1.5mm로 압출성형하였다. 이 압출성형체를 전체의 바닥이 있는 중공 원통의 용기 중에 놓았다. 이것을 진공노중에 넣어서 700°C×20분, 10<sup>-4</sup>mmHg의 조건으로서 탈 가스처리 하였다. 이 탈가스 처리한 물건을 다이아몬드의 합성에 주로 사용되는 초고압 장치의 하나인 펄스장치 내에 장입하였다.

압력팩토리는 피로워라이프를 히이터로서는 흑연을 사용하였다.

압력을 55kb로 올린후 온도를 1200°C로 올리고 30분간 보전하였다. 온도를 내린 다음에 감압하여서 소결체를 꺼냈다. 소결체를 다이아몬드 스톱을 사용하여서 연삭 후 다이아몬드 페이스로써 태핑하였다.

태핑한 면에서 비커스 경도를 측정하였던 바 약 4000kg/mm<sup>2</sup>이었다. 또 동일면을 X선 회절에 의하여 조사하였던 바 WBN과 Ti(N,O) 고용체에 상당하는 회절선 이외에 TiB<sub>2</sub>의 약한 회절선이 관찰되었다.

#### 실시예 12

실시예(11)과 동일한 WBN 분말과 TiN 0.8의 혼합 분말로 이루어진 압출성형체를 제작하였다.

실시예(11)과 동일한 전체의 바닥이 있는 용기중에 미리 소결된 Wc-6%Co 조정의 조정합금으로 이루어지는 외경 10mm, 두께 3mm의 원반을 놓고, 이것에 접하여 전기한 압출성형체를 두었다.

이와 실시예(11)과 동일하게 하여 소결체를 얻었다.

WBN을 함유하는 경질 소결체의 두께 약 1mm의 층이 조정합금 원판에 강고하게 접합한 소결체로 되어 있었다. 다이아몬드 절단인을 사용하더서 소결체에 절개부를 만들고, 이것을 쪼개서 소결체의 단면을

관찰하였다.

X선 마이크로아날라이저(Analyzer)를 사용하여 WBN을 함유하는 경질 소결체층과 초경합금의 경계면을 관찰하였던 바, 초경합금층의 Co와 경질 소결체층 중의 Co 확산은 발견되지 않았다. 이 초경합금이 접합된 소결체를 강의 저지체에 남김하여 절삭공의 바이프를 제작하였다.

이 절삭용 바이프를 사용하여 경도 HRC 57의 JIS-SXCM 9의 열처리한 재료를 절삭하였다.

절삭속도 매분 90mm, 절삭깊이 0.2mm, 1회전당 피치 0.04mm, 수공절 절삭유 사용의 조건으로서 40분간 절삭하여도 전당 경사면 마모폭은 0.20mm이며, 또한 장시간의 절삭이 가능하였다.

한편 가장 단단한 초경합금인 JIS분류 K01을 사용하여 절삭하였던 바, 약 2분 절삭 후 마모폭이 0.20mm에 달했으며, 그 이상의 절삭은 불가능하였다.

#### 실시예 13

함유 산소량 0.4로서 입도 4미크론 이하의 총저과법으로서 합성한 WBN 분말과 결합 탄소량 19.2%(TiC 0.95)로서 입도 1미크론의 TiC 분말을 제6표의 제1과 20%로 혼합하였다. 아세톤을 용매로 하여 습식 보울밀로 혼합 후 2t/2cm<sup>2</sup>의 압력으로서 압출 성형하였다.

이외는 실시예(11)과 동일하게 하여 소결체를 얻었다. 다만 소결 조건은 압력 55kb, 온도 1500°C로서 30분간 보전하였다. 소결체를 X선 회절에 의하여 조사한 결과 WBN과 Ti-C-O 고용체가 상응하는 회절선 이외에 약한 임펄스형 BN의 회절선이 얻어졌다. 소결체의 비커스 경도는 5000kgmm<sup>-2</sup>이었다.

#### 실시예 14

실시예(12)에서 사용한 우루트광경 질화붕소에 제6표에 표시한 각종의 첨가물을 혼합하였다.

제 6 표

순번	첨가화합물 조성	화합물 함량 (%)	소결 압력 (kb)	소결 온도 (°C)	소결체경도 (kg. mm <sup>-2</sup> )
30	ZrN <sub>0.95</sub>	50	50	1300	3000
31	HfN <sub>0.95</sub>	50	50	1300	3100
32	Ti(C <sub>0.95</sub> N <sub>0.05</sub> ) <sub>0.95</sub>	40	55	1400	3700
33	Ti(C <sub>0.95</sub> O <sub>0.05</sub> ) <sub>0.95</sub>	40	55	1400	3400
34	VC <sub>0.95</sub>	20	60	1500	4700
35	NbC <sub>0.95</sub>	20	60	1500	4200
36	(Ti <sub>0.95</sub> Ta <sub>0.05</sub> )N <sub>0.95</sub>	20	55	1400	4500
37	(Ti <sub>0.95</sub> Mo <sub>0.05</sub> )C <sub>0.95</sub>	30	55	1400	4000
38	(Ti <sub>0.95</sub> W <sub>0.05</sub> )C <sub>0.95</sub>	30	55	1400	4000
39	(Ti <sub>0.95</sub> Ta <sub>0.05</sub> )(C <sub>0.95</sub> N <sub>0.05</sub> ) <sub>0.95</sub>	30	55	1400	3700

이와 실시예 (11)과 동일하게 하여서 소결체를 작성하였다.

소결시의 압력, 온도 조건은 제6표에 표시한 바와 같으며, 전부 이 조건으로서 30분간 보전하여 소결하였다. 어느 것이나 양호한 소결체로 되어있으며, 경도 측정의 결과는 제6표에 표시한 바와 같다.

#### 실시예 15

실시예 (13)에 사용하여 WBN분말과 TiC 0.95분말을 사용하여 제7표의 조성의 혼합분말을 작성하였다.

제 7 표

샘플	WBN (체적%)	소결압력 (kb)	소결온도 (°C)	소결체경도 (kg/mm <sup>2</sup> )	샘플	WBN (체적%)	소결압력 (kb)	소결온도 (°C)	소결체경도 (kg/mm <sup>2</sup> )
40	20	60	1400	3100	44	60	60	1500	4500
41	30	60	1400	3200	45	70	60	1500	4900
42	40	60	1400	3500	46	80	60	1600	5300
43	50	60	1500	3800	47	90	60	1600	6000

이하 실시예 (13)과 동일하게 하여서 제7표의 압력온도로서 30분간 보전하여 소결하였다.  
 소결체를 절단하여 절삭용 톱을 작성하고 이것을 강에 납땜하여 바이프를 제작하였다.  
 의절삭제에 경도 HRC 57의 JIS-SNCM 9종의 가열 단조강을 선택하여 절삭시험을 행하였다.  
 절삭 조건은 절삭속도 150m/분, 절삭깊이 0.2mm, 피이드 0.12mm/회전으로 하였다.  
 제11도는 시험한 샘플 40-47의 것에 대하여서 공구의 외피면 마모폭이 0.2mm에 달할 때까지의 시간을 표시한 것이다. 가장 내마모성이 양호한 것을 샘플(42)와 (43)의 소결체이었다.  
 또 샘플(47)은 절삭할 때에 공구 절단인 선단에 작은 절손(chipping)이 발생하였다.

실시예 16

평균입도 2 $\mu$  이하의 WBN 분말과 평균입도 0.5 $\mu$ 의 VN 0.8의 각각 체적 %로서 40%와 60%의 혼합분말로 이루어지는 압출성형체를 제작하였다.

스텐레스강재 용기용기 중에 사전에 소결된 WC-6%Co 조성의 초경합금으로 이루어진 외경 10mm, 두께 3mm의 원판을 놓고, 이것에 접하여 전기한 압출성형체를 놓았다.

이 용기를 진공 노중에서 10<sup>-4</sup>mmHg의 진공도로서 800°C로 20분간 가열하여 개스를 뽑아내었다.

이것을 가이들형 초고압 장치에 장입하였다. 압력 매체로서는 피로퀴아이트를, 히이터로서는 흑연 원통을 사용하였다. 또 흑연 히이터와 시료의 사이에는 NaCl을 충전하였다.

먼저 압력을 55kb로 올리고, 다음에 온도를 1300°C로 올리고, 30분간 보전한 후 온도를 내리고, 압력을 서서히 내렸다.

얻어진 소결체를 조사하였던 바, WBN을 함유하는 경질 소결체의 두께 약 1mm의 층이 초경합금 원판에 강고하게 접합한 소결체로 되어 있었다. 다이아몬드 절단인을 사용하여 소결체에 절결을 실시하고 이것을 쪼개서 소결체의 단면을 관찰하였다.

X선 다이크로 아날라이저를 사용하여서 WBN을 포함하는 경질 소결체와 초경합금의 경계면을 관찰하였던 바, 초경합금층의 Co의 경질 소결체층 중의 확산은 볼수 없었다.

실시예 17

평균입도 1 $\mu$ , 3 $\mu$ , 5 $\mu$ 의 3 종류의 CBN 분말과 평균입도 1 $\mu$ 의 TiN 0.72 분말을 사용하여서 CBN 분말과 TiN 0.72의 비율이 체적비로 60%와 40%로 배합하였다.

이 혼합분말에 액터를 2% 첨가하고, 외경 10mm 높이 1.5mm로 압출 성형하였다. 이것을 스텐레스강재의 용기중에 삽입하였다. 이 용기를 진공 노중에서 10<sup>-4</sup>mmHg의 진공도로서 1100°C로 20분간 가열하여 개스를 뽑았다. 스텐레스 강재 용기는 강납재를 사용하여 진공중에서 밀폐하였다.

이것을 가이들형 초고압 장치에 장입하였다. 압력 매체로서는 피로퀴아이트를, 히이터로서는 흑연의 원통을 사용하였다. 또한 흑연 히이터와 시료와의 사이에는 NaCl을 충전하였다.

먼저 압력을 55kb로 올리고, 다음에 온도를 900-1400°C로 올려서 20분간 보전한 후 온도를 내려고 압력을 서서히 내렸다.

최후한 소결체의 1면을 다이아몬드 스톤으로 연삭하고, 또 다시 다이아몬드 페이스트를 사용하여 연마하였다. 각 시료의 연마면에 대하여 X선 회절을 실행하고, TiN(422)면에 대하여 격자정수를 구하였다.

X선 회절의 표준 시료로서는 Si를 사용하였다. CBN 입도가 다른 소결체의 각 소결근도의 것에 대하여 측정결과를 제4도에 표시하였다.

또 동시에 TiB<sub>2</sub>의 생성의 유무를 조사하였으나, 평균입도 5μ의 CBN을 사용한 소결체에서는 1220°C, 1400°C로서 소결한 것, 평균 입도 3μ의 CBN을 사용한 소결체에서는 1100°C, 1150°C에서 소결한 것에 있어서 TiB<sub>2</sub>의 생성이 검출되었다.

비교시료로서 원료 TiN<sub>0.75</sub> 분말만을 혼합분의 경우와 동일하게 하여서 55kb로서 800, 1000, 1200°C의 각 근도로 20분간 보전하여 소결체를 제작하여 TiN의 격자정수를 조사하였다.

결과는 제4도에 표시하는 바와 같다.

#### 실시예 18

평균입도 5μ의 CBN과 평균입도 1μ의 ZrN<sub>0.15</sub>(질소 함유량 12.0%) 및 ZrN<sub>0.75</sub>(질소 함유량 10.8%)의 혼합분말을 제작하였다. CBN과 ZrN의 비율은 질적비로 60%와 40%로 하였다. 또한 원료 ZrN<sub>0.15</sub>, ZrN<sub>0.75</sub>의 격자정수를 X선 회절법에 따라서 구하였던 바, 각각 ZrN(333)면에서 4.579Å, 4.582Å이었다. 이 2종류의 혼합분말을 실시예 (17)과 동일하게 하여서 55kb의 압력을 가하고, 1150°C, 1350°C의 조건으로서 소결하였다.

ZrN<sub>0.15</sub>를 사용한 경우는 1150°C의 온도로서는 충분히 치밀한 소결체가 얻어지지 않았으나, ZrN<sub>0.75</sub>를 사용한 것은 1150°C로서 강고한 소결체가 얻어졌다.

소결체의 ZrN의 격자정수를 실시예 (17)과 동일하게 정하였다. 1350°C로서 소결한 것은 ZrN의 원료에 3 분구하고 4.605Å 이었다. 또한 1150°C로서 소결한 ZrN<sub>0.75</sub>를 사용한 소결체에서는 4.600Å 이었다.

#### 실시예 19

중적자점으로서 제작한 입도 4μ 이하의 WBN 분말을 원료로 하여서 제8표의 조성의 혼합분말을 작성하였다.

제 8 표

BN 체적(%)	결합제 화합물	원료와 합물격자정수 Å	소결체중 화합물 격자정수 Å
30	Ti(C <sub>0.35</sub> N <sub>0.65</sub> ) <sub>0.35</sub>	4.285	4.295
50	Ti(Ti <sub>0.65</sub> Ta <sub>0.35</sub> )N <sub>0.35</sub>	4.233	4.270
70	Ti(C <sub>0.35</sub> N <sub>0.65</sub> ) <sub>0.35</sub>	4.250	4.265

실시예 (17)과 동일한 방법으로 50kb의 고압하에서 1300°C로 20분간 보전하여 치밀한 소결체를 얻었다. 결합제 화합물의 원료분말과 소결체중의 화합물에 대하여 격자정수의 측정결과를 제8표에 표시하였다.

#### 실시예 20

실시예 (19)와 동일한 WBN 분말을 사용하여 제9표 조성의 분말을 제작하였다.

제 9 표

WBN 제적 %	결합제 조성	원료 TiN 적자정수	소결제 TiN 적자정수
50	TiN <sub>0.77</sub> +10중량%Al	4.232	4.253
50	TiN <sub>0.77</sub> +5중량%Al	"	"
50	TiN <sub>0.77</sub> +5중량%Al	"	"

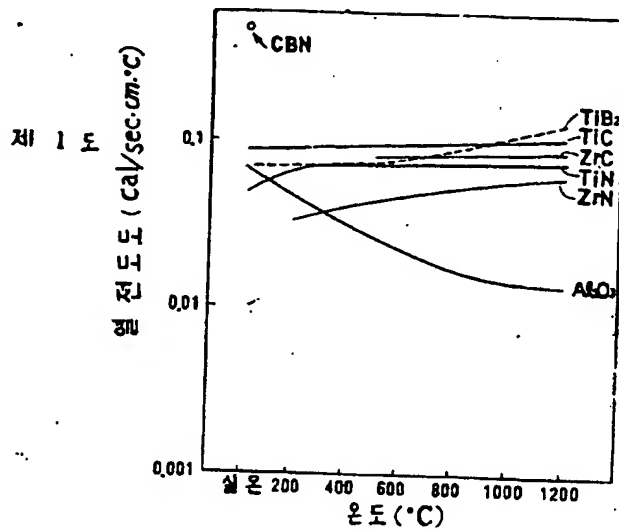
결합제는 TiN<sub>0.77</sub> 분말과 Al, N, Cu 금속분을 혼합한 것을 압출 성형한 후, 진공하에서 1000-1200°C로 가열하여 TiN과 첨가 금속분을 반응시키고, 각각 TiAl<sub>3</sub>, TiAl, TiCu, TiNi, TiNi<sub>3</sub> 등 금속간 화합물을 형성시키고 이것을 분쇄하여 WBN 분말과 혼합하였다.

이하 실시예 (17)과 동일하게 하여 스퍼터스 장치 뒷술 중에 동일한 혼합분말의 압출 성형체를 제작하고 50kb, 1100°C, 20분의 조건으로서 강고한 소결체를 얻었다.

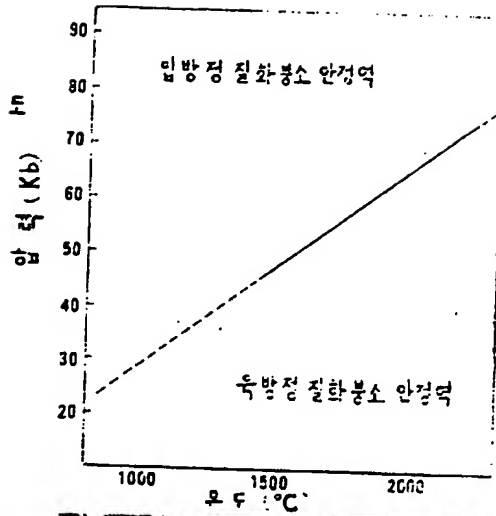
원료 TiN<sub>0.77</sub> 분말 및 소결체중의 TiN의 적자정수 측정결과는 제9표와 같다.

#### 특허청구의 범위

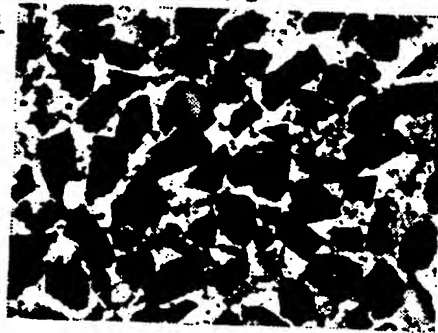
고압상압 질화분소 80-10%와, 주기율표 제4a, 5a, 6a족 전이금속 각각의 산화물, 질화물, 탄화물, 붕화물, 규화물이나 또는 이들의 혼합물 혹은 이들의 상호고용체(화합물) 90-20%와 Al, Si, Ni, Co, Fe, Cu로부터 선택된 1종 이상의 원소 0.1-20%로 구성된 성분을 소결한 화합물이 소결제 조직중에서 연결결합상을 이루게함을 특징으로 하는 공구용 소결체의 조성물.



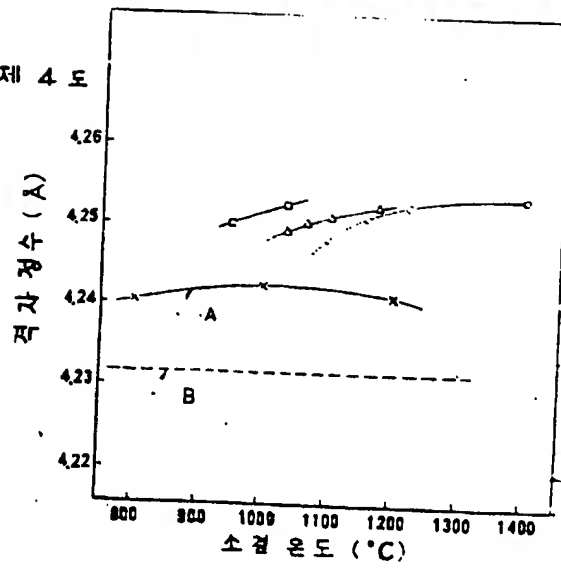
제 2 도



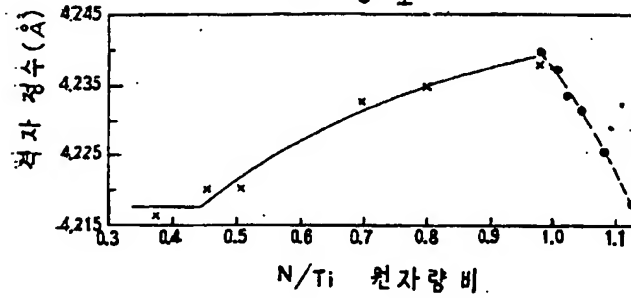
제 3 도



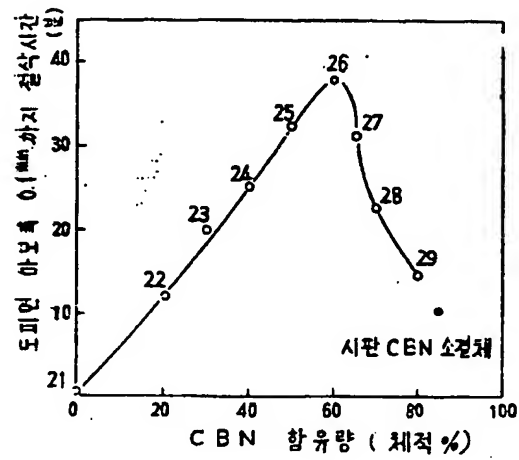
제 4 도



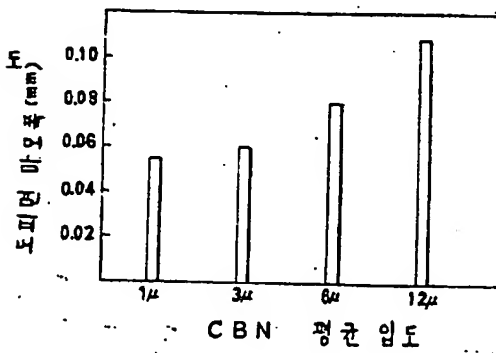
제 5 도

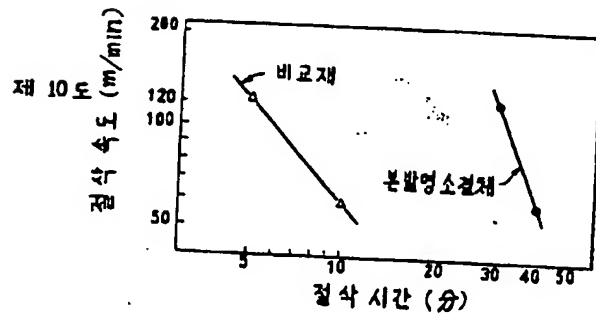
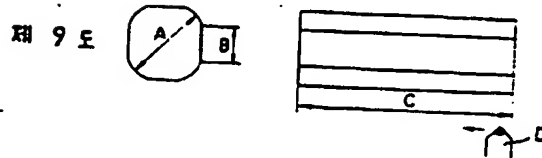
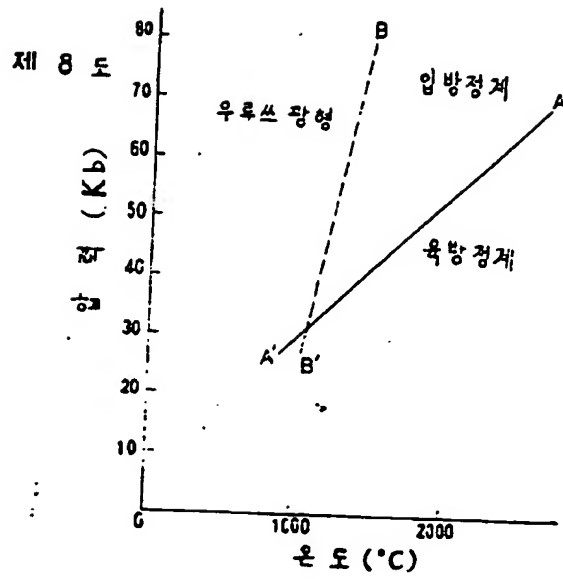


제 6 도

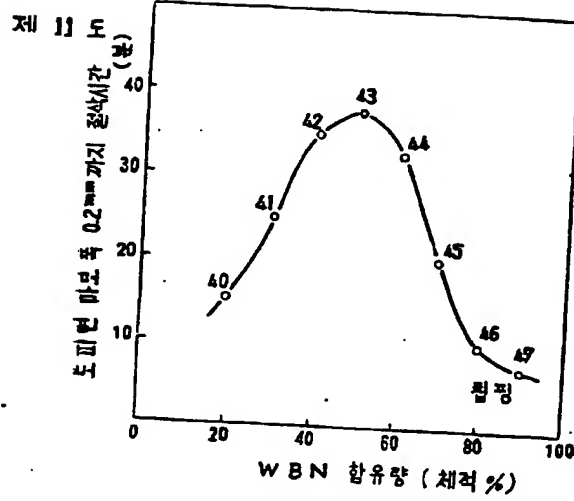


제 7 도





특허공고 82-877



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**